

令和 6 年 9 月 11 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H05812

研究課題名（和文）蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの科学

研究課題名（英文）Science on Interfacial Ion Dynamics for Solid State Ionics Devices

研究代表者

入山 恭寿（IRIYAMA, YASUTOSHI）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30335195

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 97,000,000円

研究成果の概要（和文）：本領域では、イオンが電荷キャリアに含まれる材料（＝蓄電固体材料）のヘテロ・ホモ接合界面で発現する特異なイオンダイナミクスの機構を解明し、イオンを自在に超高速輸送・高濃度蓄積し得る界面構築のための指導原理を確立する。目的達成に向けて、モデル界面構築、高度計測、計算・データ科学、機能開拓の4つの研究項目のもと、化学・物理・情報・材料の異分野にわたる研究を融合し、新たな固体界面科学の学理を構築する。この学理は、全固体電池などの蓄電固体デバイスの飛躍的高性能化という社会的インパクトを与えるだけでなく、既存の概念に捉われない新世代イオンデバイスの創成と更なる創造的学問体系への発展に繋がる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本領域がモデルケースの一つで扱う全固体電池の研究領域は世界的にみても国内研究者の活躍がめざましく、我が国に国際的優位性がある。しかし、その研究競争は激化し、優位性が危ぶまれている。この状況を打破するためには、鍵となる蓄電固体材料の界面抵抗の低減と安定化、高エネルギー密度化への界面・バルク材料開発が喫緊の課題である。本領域で構築した学理により全固体電池の界面設計戦略が格段に明確化し、今後、圧倒的速度で高性能化を実現する上で重要な成果が得られた。高性能全固体電池の開発は脱炭素社会の加速にも有用であり、その社会的意義は極めて大きい。

研究成果の概要（英文）：Solid-solid interfaces generate entirely new functions different from the intrinsic nature of each solid material. In this project, unique interfacial ion dynamics around the hetero/homo interfaces of solid state ionics materials (SSIM) are systematically investigated so as to establish design principles for fast ion transport and concentrated ion storage around interfaces, that is, "Interface Ionics".

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：界面 固体イオニクス 全固体電池 蓄電固体デバイス

1. 研究開始当初の背景

学術的背景においては、固体イオニクスの研究領域で1995-2004年の10年間で蓄電固体材料の材料開発とバルク内でのイオンダイナミクスの基礎学理が構築され、2004-2008年の5年間で界面イオン伝導の研究（ナノイオニクス）へ進展した。ナノイオニクスが終了して10年たつが、低温ナノイオニクスの応用先の一つとされた全固体電池の分野では、低温ナノイオニクスで指摘された電荷緩和では説明がつかない界面現象がいくつも見出されてきた(*Angew. Chem. Int. Ed.* (2010), *Nanoscale* (2017)等)。一方、この10年で複合材料開発は著しく進展し、加えて、薄膜工学、高度計測科学、計算・データ科学はめざましく向上し、特異機能を備える界面のモデルを構築し、平衡・定常状態での活量・濃度・歪み等の物性分布を計測し、機能と物性分布を結びつける多階層理論計算もできる段階となった。しかし、現状では実験・計測・計算で扱われる手法・材料・プロセスなどが全く異なるため、統一的な解釈が確立されるまでに相当の時間がかかることが予想される。そこで、近年進展してきた最先端・新興学域との強固な融合・連携を実現することで、蓄電固体界面科学の学理構築を目的に本領域を立ち上げた。

社会的背景においては、総合イノベーション戦略や未来投資戦略2018などで次世代電池の開発が期待されている。また、地球温暖化問題を背景に電気自動車（EV）の保有台数が2011年頃から急速にのび、次世代EVの電源として高性能蓄電池への期待が高まっている。これらの筆頭候補として全固体電池が注目され、性能向上に直結する界面の機能発現と低抵抗界面接合の早期実現がクローズアップされ、学理の早期構築への機運も高まっていた。全固体電池は、これまでは日本の研究者が圧倒的に世界をリードしてきた。1990年代には国内企業で全固体リチウム二次電池の原型がすでに誕生していたし、その高性能化へのブレークスルーを固体イオニクスを標榜する日本の複数の研究者(Ohta and Takada et al., *Adv. Mater.*(2006), Kamaya and Kanno et al., *Nat. Mater.* (2011))や本領域の研究者(Hayashi et al., *Adv. Mater.* (2005))等が発見してきた。一方、全固体電池の実用化にむけた世界的な研究開発ブームが到来し、国家プロジェクトの支援を受けて他国からの論文発表が急増しており、我が国が国際的優位性を保ってきた研究分野が脅かされる状況となりつつある。

2. 研究の目的

固体と固体が接合すると、その界面近傍で固体本来（バルク）の性質とは異なる全く新しい機能が生じる。電子とホールが電荷キャリアとして存在する半導体では、p型とn型の半導体が接合すると、フェルミ準位 (E_F) が一定となるよう、界面で電荷が僅かに移動してバンド屈曲した空間電荷層が形成される。この界面でのキャリア変調は、スイッチングや非線形抵抗、光電変換、界面容量として電子デバイスに広く応用されている。

これに対し、固体内において電子・ホール以外にイオン (M^+) が電荷キャリアに含まれる材料（＝蓄電固体材料）のヘテロ・ホモ接合界面（例えば電極—固体電解質界面）で起こるイオン移動は図1に示すように電気的・力学的・化学的・電気化学的因子の影響を受け、特異なイオンダイナミクスが発現する。本研究の目的は、この特異なイオンダイナミクスの機構を解明し、イオンを自在に高速輸送・高濃度蓄積し得る界面構築のための指導原理を確立することである。

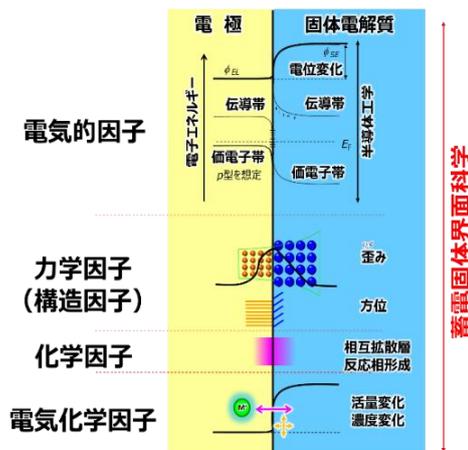


図1 蓄電固体界面でのイオンダイナミクスに影響を及ぼす因子

3. 研究の方法

本領域の研究項目は、(1)蓄電固体界面のモデル構築 (A01)、(2)界面近傍の物性の高度計測 (A02)、(3)蓄電固体界面の計算・データ科学 (A03)、(4)界面機能開拓 (A04)、の4項目であり、A01-A04の各計画研究で実施した。この計画研究を補強・強化・発展するために前半では21、後半では22の公募研究が参画した。総括班は計画研究・公募研究の連携推進、HP等を活用した成果公開やシンポジウム等の企画、連携戦略の立案や領域内の問題解決などを領域評価委員・オブザーバーの先生方からの意見を参考に進めた。これら研究項目の有機的連携により学理構築を目指した(図2)。

蓄電固体界面の学理構築が難航しているのは、実験系で組みあわされる材料とその構築プロセスが多岐にわたり、情報が発散していることも要因の一つである。本領域はA01あるいはA04が提供する標準材料を多角的に計測し、この結果を理論と照らし合わせることで、実験・計測・

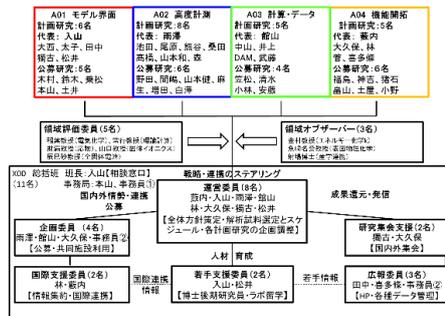
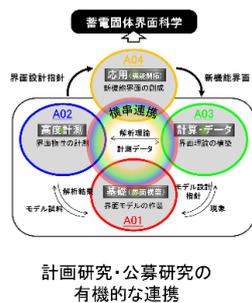


図2 領域研究の連携・強化の模式図

理論が整合する研究を進めた。本領域の計画研究では、室温近傍で作動し材料・計測の基礎構築が出来ているLiおよびNaに絞った。国際共同研究、NEDOのSOLiD-EV及びJSTのALCA-SPRINGと実用化に向けて強化した連携研究、「富岳」との計算・データ科学における連携は、いずれも本領域の研究を強化・補強する役割であるとともに、構築されていく基礎学理をテストする場ともなった。

界面近傍の物性変化の探求にはモデル界面が必要であり、A01が担当した。このモデル界面の物性変化を調べるためには、高度計測の統合による界面物性(イオン物性、電子物性、構造物性、力学物性)の計測が必要であり、A02が担当した。得られた計測結果をもとに界面イオンダイナミクスの機構を解明するためには理論構築が必要であり、A03が担当した。蓄電固体界面が備える特性を知り、それを材料とするには複合材料を開発する必要があり、A04が担当した。こうした連携で蓄電固体界面が機能発現する特性決定因子が抽出され、物性分布と特性決定因子との相関が明らかにされながら学理構築を進めた。この際、鍵となる8つの界面基礎の横串連携を構築し、計画研究連携・横串連携の相乗効果を活用して蓄電固体界面科学の学理を深化させた。

4. 研究成果

提案時の4つの柱(計画研究)の戦略的連携のもと、界面イオンダイナミクスに関わる因子の解明(基礎学理構築)を目標とした研究を行った。構築した学理をもとに、全固体電池などの産業競争力強化に資する次世代固体イオンデバイス(イオン)の界面設計指針を明確化し、多くの成果が得られた。その中でも、特に顕著な成果群を下記に示す(図3)。

① **空間電荷層の実証と新規蓄電固体デバイスの創成**：電極と固体電解質の界面では空間電荷層が数nmの厚みで存在しうることが実験的に実証され、それを活用したイオントランジスタ等、新規蓄電固体デバイスが開発された。

- T. Tsuchiya *et al.*, *Commun. Chem.* (2021) (A04)
- M. Takayanagi, *T. Tsuchiya *et al.*, *Mat. Today Phys.* (2023) (A04)

② **無歪高容量電極材料の開発**：電極反応における高い電荷蓄積を実現しつつ、その体積変化を“ゼロ”にできる材料が実現し、車載用全固体電池の長寿命化に極めて効果的な材料となることを見出された。

- I. Konuma, K. Ohara, T. Miyuki, *N. Yabuuchi *et al.*, *Nat. Mater.* (2022) (A04+A02+SOLiD-EV).

③ **結晶化ガラス界面での高速イオン伝導機構の解明**：結晶化ガラスでは可動イオンの配位環境が大きく3タイプ存在し、結晶/ガラス界面近傍で高イオン伝導配位構造の割合が増加することを見出した。また、こうした界面を高濃度で形成するプロセスも開発された。

- H. Yamada, *K. Ohara, K. Ikeda, R. Kobayashi, K. Amezawa, Y. Tateyama, S. Mori, *A. Hayashi, *et al.*, *Energy Environ. Mater.* (2023) (A04+A03+A02).
- T. Kimura, *A. Hayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2023) (A04)

④ **界面の高抵抗化トリガー解明**：電極と固体電解質を接合する際に界面近傍では可動イオンの化学ポテンシャル差に起因する不定比性が生じ、これが高抵抗化のトリガーとなることを解明した。この知見をもとに、硫化物型全固体電池で用いられる被覆層が高電位で劣化する機構が解明され、高性能被覆層の開発につながった。更に、電極と有機電解液界面を高抵抗化させる溶媒物性が明確となった。

- H.-K. Tian, S. Muto, Y. Iriyama, *Y. Tateyama *et al.*, *ACS Appl. Mat. Int.* (2020) (A03+A01+ALCA-SPRING)
- K. Onoue, *M. Matsui *et al.*, *ACS Appl. Mater. Int.* (2023) (A01)
- K. Yoshikawa, T. Ohnishi, K. Amezawa, *Y. Iriyama *et al.*, *Adv. Sci.* (2024) (A01+A02+SOLiD-Next)
- Y. Ugata, *K. Dokko *et al.*, *J. Phys. Chem. C* (2023) (A01).

⑤ **超低抵抗界面イオン輸送**：可動イオンの化学ポテンシャルを制御した界面構築手法を開発し、エピタキシャル電極と融合して、正極側・負極側ともに超高速界面イオン輸送界面を実現し、特異な電荷蓄積現象も見出された。

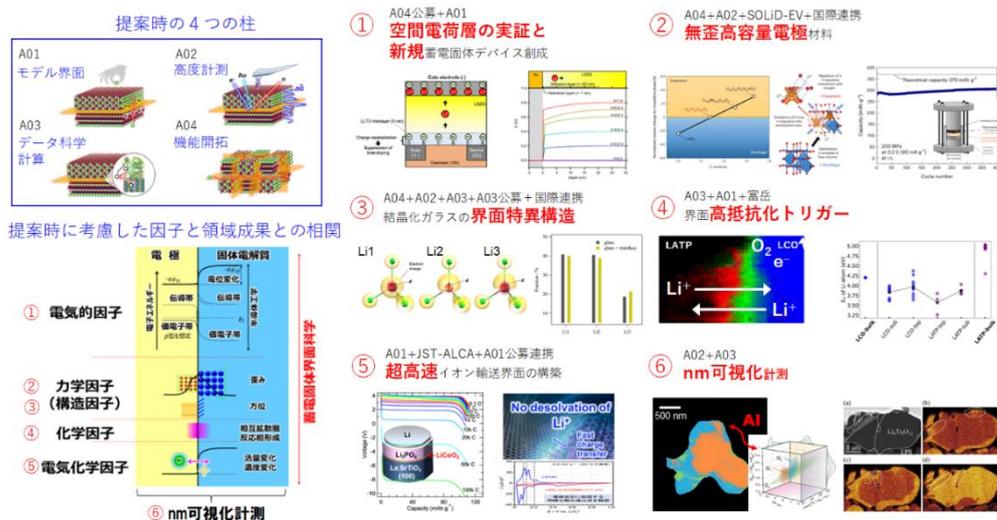


図3 領域研究で得られた注目成果の一覧

- K. Kawashima, T. Ohnishi *et al.*, *ACS Appl. Ene. Mat.* (2020) (A01)
- S. Yamamoto, *M. Motoyama, W. Norimatsu, A. Kumatani, Y. Iriyama *et al.* *ACS Nano* (2023) (A01+A02)

⑥ **nm可視化計測**：平衡状態における蓄電固体材料の微構造の高度計測とAIを連携した可視化計測手法を開発し、定常状態の界面イオンダイナミクスを可視化する計測手法も確立した。

- H. Uematsu, *N. Ishiguro, H. Dam, M. Okubo, Y. Takahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* (2021) (A02+A03+A04)

- *N. Ishiguro, K. Yamamoto, Y. Iriyama, Y. Takahashi *et al.*, *ACS Appl. Ene. Mat.* (2023). (A02+A01)
- Y. Nomura, *K. Yamamoto *et al.*, *J. Mater. Chem. A* (2023) (A02)

以上のように、提案時に考慮した電気的因子、力学因子、構造因子、化学因子、電気化学因子に関わる卓越した成果が得られ、計測と計算の連携でnm計測手法が開発された。これらにより、蓄電固体界面科学の学理構築とそれをういた蓄電固体デバイスの高性能化・新規デバイス創成が実現した。

研究成果の社会への発信については、総括班を中心に下記の取り組みを行った（図4）。

領域ホームページ（HP）：<https://interface-ionics.jp/>

※領域研究者の論文出版・講演、領域ニュース・イベント情報などをタイムラグなしに発信した。また、公開シンポジウムのオンライン受付にも使用した。

領域全体会議：計10回実施

※半年に1回実施した。これに加えて計画研究及び横串連携での会議も多数実施した。また、運営委員による会議を43回（毎回2時間）実施し、コロナ禍においても密な連携と迅速な軌道修正に務めた。

国際ニュースレター（NL）：計8回発行

※半年に1回発行した。領域成果を国際的にアピールし、国際連携や若手研究者のキャリアパス支援等に活用した。

公開シンポジウム：計5回実施

※1年に1回実施した。第2-5回はオンライン配信で実施し、毎回300-400名の方に参加登録頂き領域成果を効果的に配信した。第2回では吉野彰先生（2019ノーベル化学賞受賞）にご講演頂いた。

国際会議・シンポジウム：計4回実施

※第1回は静岡で開催し、11カ国157名（44名が海外）が参加した。これにより国際ネットワークが効果的に構築され、これをもとに第2-3回をオンラインで開催した。第4回はシンガポールで開催し、6カ国49名が参加した。この際には、M. S. Whittingham先生（2019ノーベル化学賞受賞）にご講演頂いた。

学会シンポジウム：計5回実施

※セラミックス協会、電池討論会、日本化学会、応用物理学会、電気化学会で各1回実施し、いずれも盛況であった。

若手勉強会：計5回実施

※蓄電固体材料・界面の基礎理解の定着と向上に加え、若手研究者の発表賞を設置して若手をエンカレッジすることを目的に取り組んだ。また、領域内での共通装置を紹介して国内ラボ留学の機会を創出し、多くの連携成果を生み出すきっかけとなった。



図 4: 総括班活動成果 (a) 領域 HP、(b) 国際ニュースレター、(c) 公開シンポジウム、(d) 学会シンポジウム、(e) 若手勉強会、(f) アウトリーチ、(g) 国際シンポジウム、(h) 領域会議。

書籍化: 計 2 冊取りまとめ中

※最先端成果を英文書籍 1 冊にとりまとめている (Y. Iriyama, K. Amezawa, Y. Tateyama, N. Yabuuchi (Eds.), *Interface IONICS: For All-Solid-State Batteries and Solid State Ionics Devices*, Springer, 2024 年 10-11 月発刊予定)。また、基礎成果を和文書籍 1 冊に取りまとめる予定で進めている。

以上のように、トップジャーナル誌への掲載や国内外での招待講演を多数実施し、HP を中心とした迅速な成果公開や多数のアウトリーチ活動、国際 NL の発行や国際会議・シンポジウムの実施による国際的な成果の公表、学会シンポジウムや公開シンポジウム主催など積極的に成果の公表・普及に努めた。最終的に、領域期間中に 352 件の論文報告を行い、そのうち 22% が連携成果として得られた。また、302 件の招待・基調講演を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Y. Iriyama, K. Amezawa, Y. Tateyama, N. Yabuuchi	4. 発行年 2024年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 511
3. 書名 Interface IONICS : For All-Solid-State Batteries and Solid State Ionics Devices	

〔産業財産権〕

〔その他〕

蓄電固体界面科学 https://interface-ionics.jp/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田中 優実 (Tanaka Yumi) (00436619)	東京理科大学・工学部工業化学科・准教授 (32660)	
研究分担者	林 晃敏 (Hayashi Akitoshi) (10364027)	大阪公立大学・大学院工学研究科・教授 (24405)	

6. 研究組織 (つづき)

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	森 茂生 (Mori Shigeo) (20251613)	大阪公立大学・大学院工学研究科・教授 (24405)	
研究分担者	大久保 将史 (Ohkubo Masashi) (20453673)	早稲田大学・理工学術院・教授 (32689)	
研究分担者	喜多條 鮎子 (Kitajo Ayuko) (50446861)	山口大学・大学院創成科学研究科・准教授 (15501)	
研究分担者	館山 佳尚 (Tateyama Yoshitaka) (70354149)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・グループリーダー (82108)	
研究分担者	獨古 薫 (Dokko Kaoru) (70438117)	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授 (12701)	
研究分担者	松井 雅樹 (Matsui Masaki) (70639210)	北海道大学・理学研究院・教授 (10101)	
研究分担者	藪内 直明 (Yabuuchi Naoaki) (80529488)	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授 (12701)	
研究分担者	雨澤 浩史 (Amezawa Koji) (90263136)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	尾原 幸治 (Ohara Koji) (00625486)	島根大学・学術研究院機能強化推進学系・教授 (15201)	
研究分担者	高橋 幸生 (Takahashi Yukio) (00415217)	東北大学・国際放射光イノベーション・スマート研究センター・教授 (11301)	
研究分担者	中山 将伸 (Nakayama Masanobu) (10401530)	名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授 (13903)	
研究分担者	本山 宗主 (Motoyama Munekazu) (30705752)	名古屋大学・工学研究科・講師 (13901)	削除：2019年10月11日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計4件

国際研究集会 Interface IONICS Online Symposium 2022	開催年 2022年～2022年
国際研究集会 Interface IONICS Online Symposium 2021 Spring	開催年 2020年～2021年
国際研究集会 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors	開催年 2019年～2020年
国際研究集会 ICMAT 2023 Post Symposium Interface Ionics for All-Solid-State Batteries	開催年 2023年～2023年

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関